

**WEST**

Generate Collection

Print

L2: Entry 14 of 17

File: DWPI

Apr 11, 2000

DERWENT-ACC-NO: 2000-333299  
DERWENT-WEEK: 200040  
COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Epoxy resin molding material - used for sealing electronic devices such as integrated circuits, etc.,

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

HITACHI CHEM CO LTD

CODE

HITB

PRIORITY-DATA: 1998JP-0276344 (September 30, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 2000103939 A	April 11, 2000		011	C08L063/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP2000103939A	September 30, 1998	1998JP-0276344	

INT-CL (IPC): C08 G 59/68; C08 K 5/5399; C08 L 63/00; C08 L 85/02; H01 L 23/29; H01 L 23/31

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000103939A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - An epoxy resin molding material comprising: (A) an epoxy resin having two or more epoxy groups in one molecule; (B) a compound having two or more phenolic hydroxyl group in one molecule; (C) a cyclic phosphazene compound; and (D) an inorganic filler in which the amount of the inorganic filler to the total amount of the molding material is 70 wt.% or more.

DETAILED DESCRIPTION - The cyclic phosphazene compound has a repeating unit represented by formula (I) - formula (VIII) in its backbone

R1-R8=1-12C alkyl or aryl optionally having a substituent; at least one of R1-R4 is a group containing hydroxyl group; A=1-4C alkylene or allylene; m, n = 1-10;  
R9-R16=hydrogen, 1-4C alkyl(oxy), aryl, hydroxyl, amino, epoxy; at least one of R9-R12 is hydroxyl.

USE - The epoxy resin composition is useful for sealing electronic devices such as IC, LSI and VLSI.

ADVANTAGE - The epoxy resin composition is halogen-free and antimony-free and yet has high fire retardant properties. The composition has high moldability, high humidity resistance and high reliability (after it is allowed to stand at an elevated temperature it still keeps good quality.)

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: EPOXY RESIN MATERIAL SEAL ELECTRONIC DEVICE INTEGRATE CIRCUIT

DERWENT-CLASS: A21 A85 E11 G02 L03 U11

CPI-CODES: A05-A01E1; A08-D; A08-F03; A08-R01; A11-B05; A12-E04; A12-E07C; E05-G04;  
G02-A05B; L04-C20A;

EPI-CODES: U11-E02A2;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

B615 B713 B720 B730 B732 B815 B833 B840 F012 F014  
F016 F018 F019 F100 F199 F580 F599 G001 G002 G010  
G011 G012 G013 G019 G020 G021 G022 G029 G040 G100  
G111 G112 G113 G221 G299 H100 H101 H141 H142 H143  
H4 H401 H402 H403 H404 H405 H441 H442 H443 H444  
H481 H541 H542 H543 H8 L660 L699 M111 M112 M113  
M119 M121 M122 M124 M129 M148 M149 M210 M211 M212  
M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225  
M226 M231 M232 M233 M240 M272 M280 M281 M282 M283  
M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320 M321 M322 M323  
M331 M332 M333 M340 M342 M383 M391 M392 M393 M411  
M510 M522 M523 M530 M531 M532 M533 M540 M620 M781  
M903 M904 Q130 Q621 R038

Ring Index

00012 07756

Markush Compounds

200029-ORA01-K 200029-ORA01-U

#### ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1] 018 ; P0464\*R D01 D22 D42 F47 Polymer Index [1.2] 018 ; ND04 ; ND00 ; K9449  
; Q9999 Q7476 Q7330 ; Q9999 Q7523 ; B9999 B4239 ; B9999 B3623 B3554 ; B9999 B3509 B3485  
B3372 ; B9999 B4682 B4568 Polymer Index [1.3] 018 ; D01 D19 D18 D32 D33 D34 D35 D76 F32 F30  
F33 ; A999 A157\*R Polymer Index [1.4] 018 ; A999 A248\*R Polymer Index [1.5] 018 ; D00 ; A999  
A237 Polymer Index [2.1] 018 ; D01 D11 D10 D18\*R D23 D22 D31 D32 D33 D34 D35 D76 D44 D45  
D19 D18 D50 D85 D86 D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93 D94 D95 F31 F30 F32 F33 F34 F08 F07 F09  
F10 ; P1401 P\* N\* 5A ; A999 A248\*R ; A999 A782 ; H0237\*R ; P1854 ; H0260 ; P0464\*R D01 D22  
D42 F47

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2000-101436

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2000-251089

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-103939

(P2000-103939A)

(43) 公開日 平成12年4月11日 (2000.4.11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テラード (参考)
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	B 4 J 0 0 2 C 4 J 0 3 6
C 0 8 G 59/68		C 0 8 G 59/68	4 M 1 0 9
C 0 8 K 5/5399		C 0 8 K 5/5399	
C 0 8 L 85/02		C 0 8 L 85/02	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-276344

(22) 出願日 平成10年9月30日 (1998.9.30)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 天童 一良

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社筑波開発研究所内

(72) 発明者 陶 晴昭

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社筑波開発研究所内

(74) 代理人 100071559

弁理士 若林 邦彦

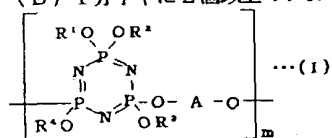
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 封止用エポキシ樹脂成形材料及び電子部品装置

(57) 【要約】 (修正有)

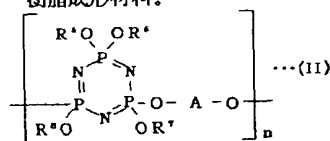
【課題】 ノンハロゲン、ノンアンチモンで難燃化を達成でき、熱時硬度等の成形性が良好で、高温放置特性などの信頼性に優れた半導体封止用エポキシ樹脂成形材料。

【解決手段】 (A) 1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、(B) 1分子中に2個以上のフェ



(m, nは1~10の整数で、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>~R<sup>8</sup>は置換基を有しても良い炭素数1~12のアルキル基及びアリール基から選ばれ、全て同一でも異なっても良い

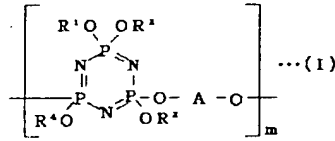
ノール性水酸基を有する化合物、(C) 主鎖骨格中に次式 (I) 及び/又は次式 (II) を繰返し単位として含む環状ホスファゼン化合物、(D) 無機充填剤、を必須成分とし、(D) 成分の含有量が成形材料全体に対して70重量%以上であることを特徴とする封止用エポキシ樹脂成形材料。



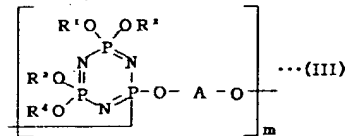
がR<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は少なくとも1つは水酸基を有する基であり、Aは炭素数1~4のアルキレン基又はアリレン。

## 【特許請求の範囲】

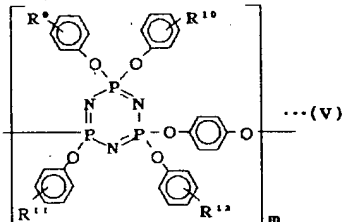
【請求項1】(A) 1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、(B) 1分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有する化合物、(C) 主鎖骨格中に次\*



(ここで、式(I)中のmは1~10の整数で、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は置換基を有しても良い炭素数1~12のアルキル基及びアリール基から選ばれ、全て同一でも異なっても良いが少なくとも1つは水酸基を有する基であり、Aは炭素数1~4のアルキレン基又はアリレン基を示す。式(II)中のnは1~10の整数で、R<sup>5</sup>~R<sup>8</sup>は置換基を有しても良い炭素数1~12のアルキル基又はアリール基から選ばれ、全て同一でも異なっても良く、Aは炭素数1~4のアルキレン基又はアリレン基を※



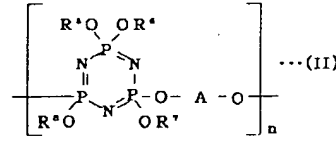
(ここで、式(III)中のmは1~10の整数で、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は置換基を有しても良い炭素数1~12のアルキル基及びアリール基から選ばれ、全て同一でも異なっても良いが少なくとも1つは水酸基を有する基であり、Aは炭素数1~4のアルキレン基又はアリレン基を示す。式(IV)中のnは1~10の整数で、R<sup>5</sup>~R<sup>8</sup>は置換基を有しても良い炭素数1~12のアルキル基又はアリール基から選ばれ、全て同一でも異なっても良く、Aは炭素数1~4のアルキレン基又はアリレン基を★



(ここで、式(V)中のmは1~10の整数で、R<sup>9</sup>~R<sup>12</sup>は水素、炭素数1~4のアルキル基、アルコキシル基、アリール基、水酸基、アミノ基、エポキシ基から選ばれ、全て同一でも異なっても良いが、少なくとも1つは水酸基を示す。式(VI)中のnは1~10の整数で、R<sup>13</sup>~R<sup>16</sup>は水素、炭素数1~4のアルキル基、アルコキシル基、アリール基、水酸基、アミノ基、エポキ☆

\*式(I)及び/又は次式(II)を繰り返し単位として含む環状ホスファゼン化合物、

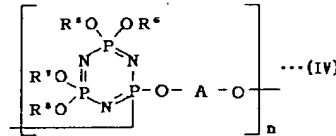
## 【化1】



10※示す。) (D) 無機充填剤、を必須成分とし、(D)成分の含有量が成形材料全体に対して70重量%以上であることを特徴とする封止用エポキシ樹脂成形材料。

【請求項2】(A) 1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、(B) 1分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有する化合物、(C) 主鎖骨格中に次式(III)及び/又は次式(IV)を繰り返し単位として含む環状ホスファゼン化合物、

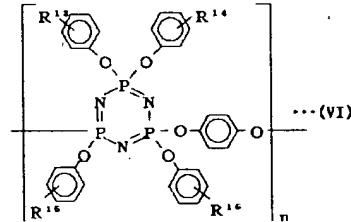
## 【化2】



★示す。) (D) 無機充填剤、を必須成分とし、(D)成分の含有量が成形材料全体に対して70重量%以上であることを特徴とする封止用エポキシ樹脂成形材料。

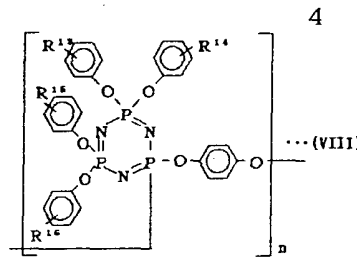
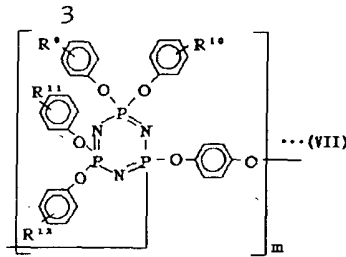
【請求項3】(C)成分が主鎖骨格中に次式(V)及び/又は次式(VI)を繰り返し単位として含む環状ホスファゼン化合物であることを特徴とする請求項1記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

## 【化3】



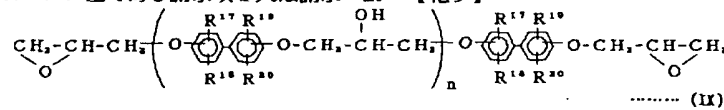
40☆シ基から選ばれ、全て同一でも異なっても良い。) (D)成分が主鎖骨格中に次式(VII)及び/又は次式(VIII)を繰り返し単位として含む環状ホスファゼン化合物であることを特徴とする請求項2記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

## 【化4】



(ここで、式 (VII) 中の  $m$  は 1~10 の整数で、 $R^9 \sim R^{12}$  は水素、炭素数 1~4 のアルキル基、アルコキシル基、アリール基、水酸基、アミノ基、エポキシ基から選ばれ、全て同一でも異なっても良いが、少なくとも 1 つは水酸基を示す。式 (VII) 中の  $n$  は 1~10 の整数で、 $R^{13} \sim R^{16}$  は水素、炭素数 1~4 のアルキル基、アルコキシル基、アリール基、水酸基、アミノ基、エポキシ基から選ばれ、全て同一でも異なっても良い。)

【請求項 5】(C) 成分の主鎖骨格中に含まれる式 (I) ~ 式 (IV) 中の  $R^1 \sim R^4$  のうち 1 個がヒドロキシフェニル基、他の 3 個がフェニル基、 $R^5 \sim R^8$  の全てがフェニル基、A がフェニレン基である請求項 1 又は請求項 20



(ここで、 $n$  は 0~3 を示し、 $R^{17} \sim R^{20}$  は水素、炭素数 1~10 のアルキル基、アルコキシル基、アリール基及びアラルキル基から選ばれ、全て同一でも異なっても良い。)

【請求項 9】請求項 1~請求項 8 各項記載のいずれかの封止用エポキシ樹脂成形材料により封止された素子を備える電子部品装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、封止用エポキシ樹脂成形材料、特に環境対応の観点から要求されるノンハロゲン系の封止用エポキシ樹脂成形材料で、耐湿性、耐リフロークラック性、高温放置特性など厳しい信頼性を要求される VLSI の封止用に好適な成形材料及びその成形材料で素子を封止した電子部品装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、トランジスタ、IC などの電子部品装置用素子の封止の分野ではエポキシ樹脂成形材料が広く用いられている。この理由としては、エポキシ樹脂が電気特性、耐湿性、耐熱性、機械特性、インサート品との接着性などの諸特性にバランスがとれているためである。これらのエポキシ樹脂成形材料の難燃化は主にテトラブロモビスフェノール A のジグリシジルエーテル等のブロム化樹脂と酸化アンチモンとの組合せにより行われている。

【0003】

\* 項 2 記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

【請求項 6】(C) 成分の主鎖骨格中に含まれる式 (I) ~ 式 (VIII) のモル比 ( $m/n$ ) が 1/0~1/4 である請求項 1~請求項 5 各項記載のいずれかの封止用エポキシ樹脂成形材料。

【請求項 7】(C) 成分の含有量が無機充填剤 (D) を除く配合成分の合計量に対して燐原子の量が 0.2~5.0 重量%となる量である請求項 1~請求項 6 各記載のいずれかの封止用エポキシ樹脂成形材料。

【請求項 8】(A) 成分が次式 (IX) で示されるエポキシ樹脂を含むことを特徴とする請求項 1~請求項 7 各項記載のいずれかの封止用エポキシ樹脂成形材料。

【化 5】

※【発明が解決しようとする課題】近年、環境保護の観点からダイオキシンの問題に端を発し、デカブロムをはじめハロゲン化樹脂についても規制の動きがある。同様にアンチモン化合物も毒性面から規制の動きがあり、電子部品封止用エポキシ樹脂成形材料についても脱ハロゲン化(脱ブロム化)、脱アンチモン化の要求が出てきている。また、プラスチック封止 IC の高温放置特性にブロムイオンが悪影響を及ぼすことが知られており、この観点からもブロム化樹脂量の低減が望まれている。本発明はかかる状況に鑑みなされたもので、脱ハロゲン化、脱アンチモン化で、かつ高温放置特性の優れた封止用エポキシ樹脂材料を提供しようとするものである。

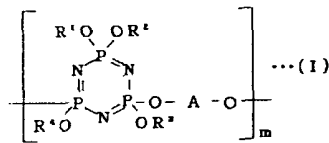
【0004】

【課題を解決するための手段】発明者らは上記の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、難燃剤として特定の環状ホスファゼン化合物を配合することにより上記の目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

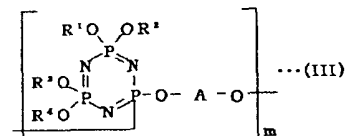
【0005】すなわち、本発明は、

(1) (A) 1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、(B) 1 分子中に 2 個以上のフェノール性水酸基を有する化合物、(C) 主鎖骨格中に次式 (I) 及び/又は次式 (II) を繰り返し単位として含む環状ホスファゼン化合物、(D) 無機充填剤、を必須成分とし、(D) 成分の含有量が成形材料全体に対して 7.0 重量%以上であることを特徴とする封止用エポキシ樹

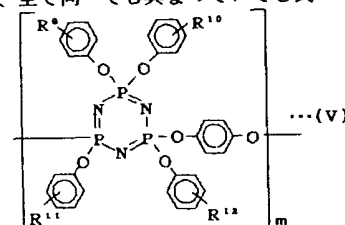
脂成形材料、



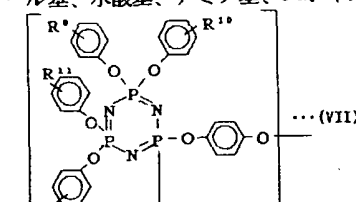
(ここで、式(I)中の $m$ は1~10の整数で、 $R^1 \sim R^4$ は置換基を有しても良い炭素数1~12のアルキル基及びアリール基から選ばれ、全て同一でも異なっているても良いが少なくとも1つは水酸基を有する基であり、 $A$ は炭素数1~4のアルキレン基又はアリレン基を示す。式(II)中の $n$ は1~10の整数で、 $R^5 \sim R^8$ は置換基を有しても良い炭素数1~4のアルキル基又はアリール基から選ばれ、全て同一でも異なっているても良く、 $A$ は炭素数1~4のアルキレン基又はアリレン基を示す。)



(ここで、式(III)中の $m$ は1~10の整数で、 $R^1$ ~ $R^4$ は置換基を有しても良い炭素数1~12のアルキル基及びアリール基から選ばれ、全て同一でも異なっているも良いが少なくとも1つは水酸基を有する基であり、 $A$ は炭素数1~4のアルキレン基又はアリレン基を示す。式(IV)中の $n$ は1~10の整数で、 $R^5$ ~ $R^8$ は置換基を有しても良い炭素数1~12のアルキル基又はアリール基から選ばれ、全て同一でも異なっているも良 ★

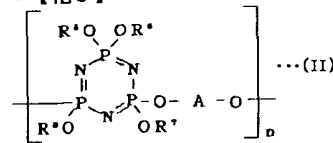


(ここで、式(V)中のmは1~10の整数で、 $R^9 \sim R^{12}$ は水素、炭素数1~4のアルキル基、アルコキシル基、アリール基、水酸基、アミノ基、エポキシ基から選ばれ、全て同一でも異なっても良いが、少なくとも1つは水酸基を示す。式(VI)中のnは1~10の整数で、 $R^{13} \sim R^{16}$ は水素、炭素数1~4のアルキル基、アルコキシル基、アリール基、水酸基、アミノ基、エポキシ



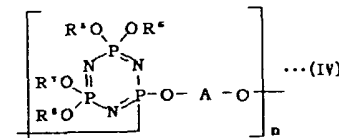
(ここで、式 (VII) 中の  $m$  は 1~10 の整数で、 $R^9 \sim R^{12}$  は水素、炭素数 1~4 のアルキル基、アルコキシル

\* \* 【化6】



※(2)(A)1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、(B)1分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有する化合物、(C)主鎖骨格中に次式(II)及び/又は次式(IV)を繰り返し単位として含む環状ホスファゼン化合物、(D)無機充填剤、を必須成分とし、(D)成分の含有量が成形材料全体に対して70重量%以上であることを特徴とする封止用エポキシ樹脂成形材料。

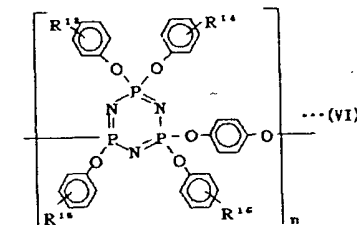
【化7】



★く、Aは炭素数1～4のアルキレン基又はアリレン基を示す。）

(3) (C) 成分が主鎖骨格中に次式(V)及び/又は次式(VI)を繰返し単位として含む環状ホスファゼン化合物であることを特徴とする上記(1)記載の封止用エポキシ樹脂成形材料、

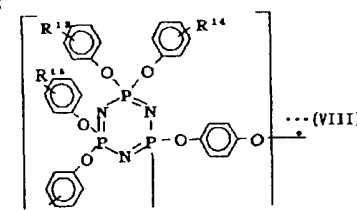
【化8】



☆シ基から選ばれ、全て同一でも異なっても良い。)

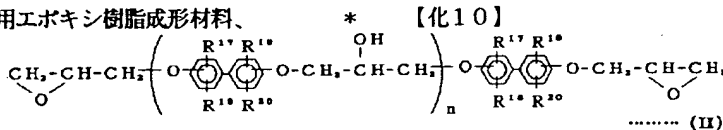
(4) (C)成分が主鎖骨格中に次式(VII)及び/又は(VIII)を繰返し単位として含む環状ホスファゼン化合物であることを特徴とする上記(2)記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

【化9】



基、アリール基、水酸基、アミノ基、エポキシ基から選ばれ、全て同一でも異なっても良いが、少なくとも1つは水酸基を示す。式(VIII)中のnは1~10の整数で、R<sup>13</sup>~R<sup>16</sup>は水素、炭素数1~4のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、水酸基、アミノ基、エポキシ基から選ばれ、全て同一でも異なっても良い。) )

(5) (C)成分の主鎖骨格中に含まれる式(I)~式(IV)中のR<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>のうち1個がヒドロキシフェニル基、他の3個がフェニル基、R<sup>5</sup>~R<sup>8</sup>の全てがフェニル基、Aがフェニレン基である上記(1)又は上記(2)記載の電子部品封止用エポキシ樹脂成形材料、

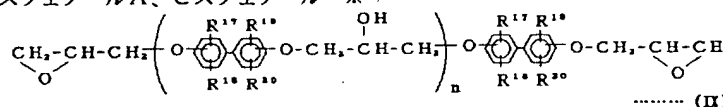


(ここで、nは0~3を示し、R<sup>17</sup>~R<sup>20</sup>は水素、炭素数1~10のアルキル基、アルコキシ基、アリール基及びアラルキル基から選ばれ、全て同一でも異なっても良い。)

(9) 上記(1)~上記(8)記載のいずれかの封止用エポキシ樹脂成形材料により封止された素子を備える電子部品装置、である。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明において用いられる(A)成分の1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂としては、封止用エポキシ樹脂成形材料で一般に使用されているものであれば特に限定するものではないが、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂をはじめとするフェノール類とアルデヒド類のノボラック樹脂をエポキシ化したもの、ビスフェノールA、ビスフェノール



(ここで、nは0~3を示し、R<sup>17</sup>~R<sup>20</sup>は水素、炭素数1~10のアルキル基、アルコキシ基、アリール基及びアラルキル基から選ばれ、全て同一でも異なっても良い。)

これを例示すると、4, 4'-ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)ビスフェニルや4, 4'-ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)-3, 3', 5, 5'-テトラメチルビスフェニルを主成分とするエポキシ樹脂等が挙げられ、中でも4, 4'-ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)-3, 3', 5, 5'-テトラメチルビスフェニルを主成分とするエポキシ樹脂が好ましい。このビスフェニル型ジエポキシ樹脂を使用する場合、その配合量はエポキシ樹脂全量に対し60重量%以上とすることが好ましい。60重量%未満では当該エポキシ樹脂の低吸湿性、★50

\* (6) (C)成分の主鎖骨格中に含まれる式(I)~式(VIII)のモル比(m/n)が1/0~1/4である上記(1)~上記(5)記載のいずれかの封止用エポキシ樹脂成形材料、

(7) (C)成分の含有量が無機充填剤(D)を除く配合成分の合計量に対して燐原子の量が0.2~5.0重量%となる量である上記(1)~上記(6)記載のいずれかの封止用エポキシ樹脂成形材料、

(8) (A)成分が次式(IX)で示されるエポキシ樹脂を含むことを特徴とする上記(1)~上記(7)記載のいずれかの封止用エポキシ樹脂成形材料、

【化10】

※F、ビスフェノールS、アルキル置換又は非置換のビスフェノールなどのジグリシジルエーテル、ジアミノジフェニルメタン、イソシアヌル酸などのポリアミンとエピクロヒドリンの反応により得られるグリシジルアミン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンとフェノール類の共縮合樹脂のエポキシ化物、トリメチロールプロパン型エポキシ樹脂、テルペン変性エポキシ樹脂、オレフィン結合を過酢酸等の過酸で酸化して得られる線状脂肪族エポキシ樹脂、及び脂環族エポキシ樹脂などが挙げられ、単独で用いても2種以上併用しても良い。中でも、接着性、吸湿性の点からは下記一般式(IX)のビスフェニル型ジエポキシ樹脂が好適である。これにより耐リフローラック性及び耐湿性に優れた成形材料が得られる。

【0007】

【化11】

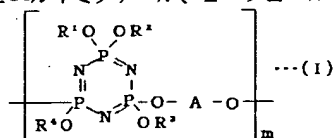
★高接着性の特長が発揮されず、耐はんだ性に対して効果が小さいためである。

【0008】本発明において用いられる(B)成分の1分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有する化合物としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF等のフェノール類又はα-ナフトール、β-ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール類とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等のアルデヒド類とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られる樹脂、ポリバラビニルフェノール樹脂、フェノール類とジメトキシパラキシレンから合成されるキシリレン基を有するフェノールアラルキル樹脂などがあり、単独又

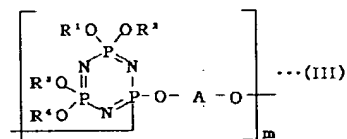
は2種類以上併用しても良い。

【0009】(A)成分のエポキシ樹脂と(B)成分のフェノール化合物及び(C)成分の環状ホスファゼン化合物の当量比((B)成分中の水酸基数と(C)の水酸基数との合計/(A)のエポキシ基数)は、特に限定はされないが、それぞれの未反応分を少なく抑えるために0.7~1.3の範囲に設定することが好ましい。

【0010】また、エポキシ樹脂とフェノール樹脂の硬化反応を促進する硬化促進剤を必要に応じて使用することができる。この硬化促進剤としては、例えば、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7等のジアザビシクロアルケン及びその誘導体、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等の三級アミン類、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル\*



【化13】



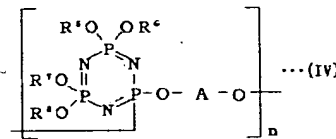
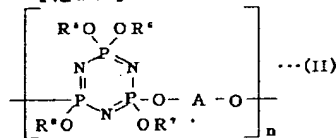
ここで、式(I)及び式(III)中のmは1~10の整数で、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は置換基を有しても良い炭素数1~12のアルキル基及びアリール基から選ばれ、全て同一でも異なっても良いが少なくとも1つは水酸基を有する基であり、Aは炭素数1~4のアルキレン基又はアリレン基を示す。式(II)及び式(IV)中のnは1~10の整数で、R<sup>5</sup>~R<sup>8</sup>は置換基を有しても良い炭素数1~12のアルキル基又はアリール基から選ばれ、全て同一でも異なっても良く、Aは炭素数1~4のアルキレン基又はアリレン基を示す。また、式中m個のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>はm個全てが同一でも異なっても良く、n個のR<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>はn個全てが同一でも異なっても良い。

【0012】上記式(I)~式(IV)において、R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>で示される置換基を有しても良い炭素数1~12のアルキル基又はアリール基としては特に制限はないが、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等のアルキル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等のアリール基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、2,3-キシリル基、2,4-キシリル基、o-クメニル基、m-クメニル基、p-クメニル基、メシチル基等のアルキル基置換

\*-4-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール等のイミダゾール類、トリブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン等の有機ホスフィン類、テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート等のテトラ置換ホスホニウム・テトラ置換ボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾール・テトラフェニルボレート、N-メチルモルホリン・テトラフェニルボレート等のテトラフェニルボロン塩などがある。

10 【0011】本発明において難燃剤として用いられる(C)成分の環状ホスファゼン化合物は、主鎖骨格中に次式(I)及び/又は次式(II)、あるいはファゼン環中の燐原子に対する置換位置が異なる次式(III)及び/又は次式(IV)を繰り返し単位として含む化合物である。

【化12】



※アリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアリール基置換アルキル基などが挙げられ、さらにこれらに置換する置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、水酸基、アミノ基、エポキシ基、ビニル基、ヒドロキシアリル基、アルキルアミノ基等が挙げられる。これらの中で、エポキシ樹脂成形材料の耐熱性、耐湿性の観点からはアリール基が好ましく、より好ましくはフェニル基もしくはヒドロキシフェニル基である。中でも、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>のうち少なくとも1つはヒドロキシフェニル基であることが好ましく、R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>全てがヒドロキシフェニル基でも良いが、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>の1つがヒドロキシフェニル基の場合がより好ましい。R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>が全てヒドロキシフェニル基の場合はエポキシ樹脂硬化物が脆くなりやすく、R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>が全てフェニル基の場合にはエポキシ樹脂の架橋構造に取り込まれないため、エポキシ樹脂硬化物の耐熱性が低下しやすい。また、上記式(I)~式(IV)中のAで示される炭素数1~4のアルキレン基又はアリレン基としては特に制限はないが、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフチレン基等が挙げられ、エポキシ樹脂成形材料の耐熱性、耐湿性の観点からはアリレン基が好ましく、中でもフェニレン基がより好まし



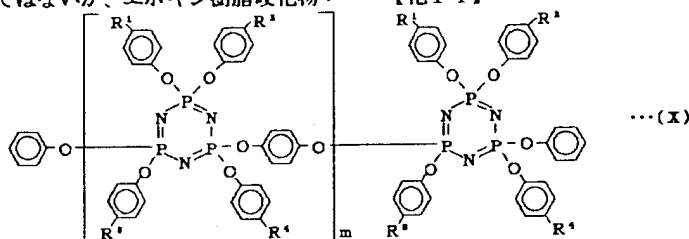
い。

【0013】(C)成分の環状ホスファゼン化合物は、上記式(I)～上記式(IV)のいずれかの重合体、上記式(I)と上記式(II)との共重合体、又は上記式(II)と上記式(IV)との共重合体であるが、共重合体の場合、ランダム共重合体でも、ブロック共重合体でも、交互共重合体のいずれでも良い。その共重合モル比 $m/n$ は特に限定するものではないが、エポキシ樹脂硬化物\*

\*の耐熱性や強度向上の観点から $1/0 \sim 1/4$ が好ましく、 $1/0 \sim 1/1.5$ がより好ましい。また、重合度 $m+n$ は $1 \sim 20$ であり、好ましくは $2 \sim 8$ 、より好ましくは $3 \sim 6$ である。

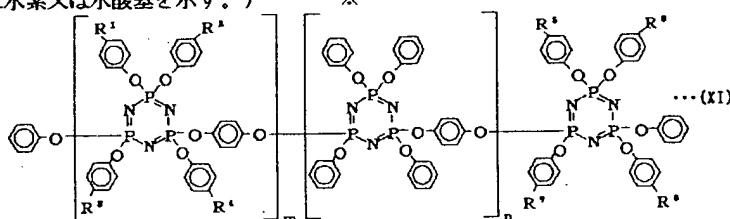
【0014】本発明の(C)成分の環状ホスファゼン化合物として好ましいものを例示すると、次式(X)の重合体、次式(XI)の共重合体等が挙げられる。

【化14】



(ここで、式(X)中の $m$ は、 $0 \sim 9$ の整数で、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に水素又は水酸基を示す。)

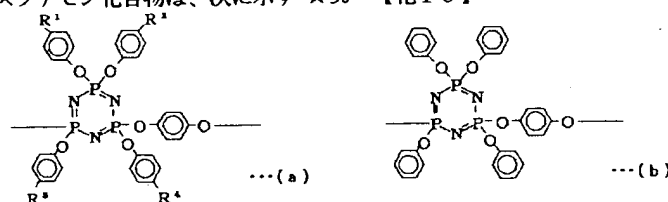
※【化15】



ここで、上記式(XI)中の $m, n$ は、 $0 \sim 9$ の整数で、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に水素または水酸基から選ばれ少なくとも1つは水酸基であり、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ独立に水素または水酸基から選ばれる。また、上記式(XI)で示される環状ホスファゼン化合物は、次に示す

★ $m$ 個の繰り返し単位(a)と $n$ 個の繰り返し単位(b)を交互に含むもの、ブロック状に含むもの、ランダムに含むもののいずれであってもかまわないが、ランダムに含むものが好ましい。

【化16】



中でも、上記式(X)で $R^1 \sim R^4$ のうちの1つが水酸基で $m$ が $3 \sim 6$ の重合体を主成分とするものや、上記式(XI)で $R^1 \sim R^4$ のうち1つが水酸基で、 $R^5 \sim R^8$ が全て水素又は1つが水酸基であり、 $m/n$ が $1/2 \sim 1/3$ で、 $m+n$ が $3 \sim 6$ の共重合体を主成分とするものが好ましい。

【0015】(C)成分の環状ホスファゼン化合物の配合量は、(D)成分の無機充填剤を除く他の全配合成分に対して、燐原子の量が $0.2 \sim 5.0$ 重量%の範囲内であることが好ましく、より好ましくは $1.0 \sim 3.0$ 重量%である。 $0.2$ 重量%より少ないと難燃効果が発揮されず、 $5.0$ 重量%を超えると耐湿性の低下を引き起こしやすい。

【0016】本発明においては、特定の繰り返し単位を

☆主鎖骨格中に含む(C)成分の環状ホスファゼン化合物を用いることで信頼性、成形性の優れ、ノンハロゲン、ノンアンチモンで難燃性の封止用エポキシ樹脂成形材料を提供するものである。燐化合物と窒素化合物の併用が難燃化に良いことは一般的に知られているが、本発明は優れた信頼性を発揮できる封止用エポキシ樹脂成形材料の難燃剤成分として、燐原子と窒素原子の双方を構造中に含む化合物を提供するものである。

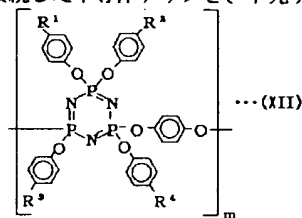
【0017】また、充填剤としては吸湿性低減及び強度向上の観点から無機充填剤を用いることが必要である。本発明における(D)成分の無機質充填剤としては特に限定はないが、例えば、溶融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、ジルコン、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭化珪素、窒化ホウ素、ベリリア、ジルコニア等の粉体、

又はこれらを球形化したビーズ、チタン酸カリウム、炭化珪素、窒化珪素、アルミナ等の単結晶繊維、ガラス繊維などを1種類以上配合して用いることができる。さらに、難燃効果のある無機充填剤としては水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硼酸亜鉛等が挙げられ、これらを単独で用いても併用しても良い。上記の無機充填剤の中で、線膨張係数低減の観点からは熔融シリカが、高熱伝導性の観点からはアルミナが好ましく、充填剤形状は成形時の流動性及び金型摩耗性の点から球形が好ましい。無機質充填剤の配合量としては、吸湿性、線膨張係数の低減及び強度向上の観点から70重量%以上であることが必要で、好ましくは80~95重量%である。

【0018】その他の添加剤として高級脂肪酸、高級脂肪酸金属塩、エステル系ワックス、ポリオレフィン系ワックス等の離型剤、カーボンブラック等の着色剤、エポキシシラン、アミノシラン、ウレイドシラン、ビニルシラン、アルキルシラン、メルカプトシラン、有機チタネート、アルミニウムアルコレート等のカップリング剤などを用いることができる。

【0019】本発明における成形材料は、各種原材料を均一に分散混合できるのであれば、いかなる手法を用いても調製できるが、一般的な手法として、所定の配合量の原材料をミキサー等によって十分混合した後、ミキシングロール、押出機等によって溶融混練した後、冷却、粉砕する方法を挙げることができる。

【0020】リードフレーム、配線済みのテープキャリア、配線板、ガラス、シリコンウエハ等の支持部材に、半導体チップ、トランジスタ、ダイオード、サイリスタ等の能動素子、コンデンサ、抵抗体、コイル等の受動素子などの素子を搭載し、必要な部分を本発明の封止用成形材料で封止して、電子部品装置を製造することができる。このような電子部品装置としては、たとえば、テープキャリアにバンパで接続した半導体チップを、本発明\*



(ここで、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>のうち1つが水酸基で残り3つが水素であり、m、nはそれぞれ1~10の整数である。)

#### 合成例2 (環状ホスファゼン化合物2の合成)

攪拌装置、コンデンサー、温度計を備えた1リットルの四つ口フラスコにヘキサクロシクロトリホスファゼン 15.0g (0.043モル)、フェノール14.2g (0.15モル)、炭酸カリウム89.0g (0.64モル) 及びアセトン800mlを加え、60~70℃の油浴上で22時間還流反応を行なった。その後、ハイドロキノン59.4g (0.54モル)、テトラブチルア※50

\*の成形材料で封止したTCPを挙げるができる。また、配線板やガラス上に形成した配線に、ワイヤーボンディング、フリップチップボンディング、はんだ等で接続した半導体チップ、トランジスタ、ダイオード、サイリスタ等の能動素子及び/又はコンデンサ、抵抗体、コイル等の受動素子を、本発明の成形材料で封止したCOBモジュール、ハイブリッドIC、マルチチップモジュールなどを挙げるができる。電子部品装置を封止する方法としては、低圧トランスファー成形法が最も一般的であるが、インジェクション成形法、圧縮成形法等を用いても良い。

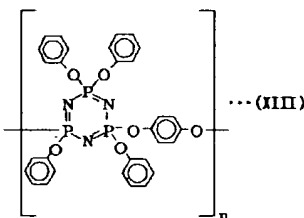
#### 【0021】

【実施例】次に実施例により本発明を説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0022】合成例1 (環状ホスファゼン化合物1の合成)

攪拌装置、コンデンサー、温度計を備えた1リットルの四つ口フラスコにヘキサクロシクロトリホスファゼン 15.0g (0.043モル)、フェノール12.1g (0.13モル)、炭酸カリウム89.0g (0.64モル) 及びアセトン800mlを加え、60~70℃の油浴上で48時間還流反応を行なった。その後、ハイドロキノン72.0g (0.65モル)、テトラブチルアンモニウムブロミド10.0g (0.031モル)を加えさらに55時間還流反応を行った。反応後、炭酸カリウムをろ過したのち溶媒のアセトンを減圧下で留去した。得られた生成物を希塩酸で中和して、水洗後室温で減圧乾燥して、粉末状で骨格中に次式(XII)と次式(XIII)を繰り返し単位として含む環状ホスファゼン化合物1を得た。化合物1の収率は88%で、無水酢酸-ピリジン法で測定した水酸基当量は676であった。

#### 【化17】



※ンモニウムブロミド10.0g (0.031モル)を加えさらに90時間還流反応を行った。反応後、炭酸カリウムをろ過したのち溶媒のアセトンを減圧下で留去した。得られた生成物を希塩酸で中和して、水洗後室温で減圧乾燥して、粉末状で骨格中に上記式(XII)と上記式(XIII)を繰り返し単位として含む環状ホスファゼン化合物2を得た。化合物2の収率は85%で無水酢酸-ピリジン法で測定した水酸基当量は1300であった。

#### 合成例3 (環状ホスファゼン化合物3の合成)

攪拌装置、コンデンサー、温度計を備えた1リットルの

四つ口フラスコにヘキサクロロシクロトリホスファゼン 15.0g (0.043モル)、フェノール20.4g (0.22モル)、炭酸カリウム89.0g (0.64モル)及びアセトン800mlを加え、60~70℃の油浴上で31時間還流反応を行なった。その後、ハイドロキノン23.9g (0.22モル)、テトラブチルアンモニウムブロミド10.0g (0.031モル)を加えさらに55時間還流反応を行った。反応後、炭酸カリウムをろ過したのち溶媒のアセトンを減圧下で留去し、得られた生成物を希塩酸で中和した。さらに生成物をアセトンに溶解させてから水で再沈殿させ、得られた生成物をメタノールで洗浄した後室温で減圧乾燥して、粉末状で骨格中に上記式 (XII) を繰返し単位として含む環状ホスファゼン化合物3を得た。化合物3の収率は20%で融点は111℃であった。

#### 【0023】実施例1~6

エポキシ当量200、軟化点67℃のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量188、融点106℃のビフェニル骨格型エポキシ樹脂（油化シェルエポキ\*

\*シ製；エピコートYX-4000H）、水酸基当量106、軟化点83℃のフェノールノボラック樹脂、水酸基当量167、軟化点70℃のフェノール・アラキル樹脂（三井東圧製；ミレックスXL-225）、トリフェニルホスフィン、カルナバワックス、カーボンブラック、カップリング剤としてア－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、溶融シリカ、及び難燃剤として、本発明の(C)成分であり上記合例1~3で得られた化合物1~化合物3を表1に示す重量比で配合し、混練温度80~90℃、混練時間10分の条件でロール混練を行い、実施例1~6の成形材料を作製した。

#### 【0024】比較例1、2

難燃剤としてエポキシ当量375、軟化点80℃、臭素含量48重量%のブロム化ビスフェノールA型エポキシ樹脂及び三酸化アンチモンを使用した以外は実施例と同様に、表1に示す配合で比較例1、2の成形材料を作製した。

#### 【0025】

#### 【表1】

表1 配合組成

配合成分	実施例						比較例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
クレゾールノボラック型エポキシ樹脂	100	100	100	—	—	—	85.0	—
ビフェニル骨格型エポキシ樹脂	—	—	—	100	100	100	—	85.0
ブロム化エポキシ樹脂	—	—	—	—	—	—	15.0	15.0
フェノールノボラック樹脂	47.2	50.0	53.0	—	—	—	49.3	—
キシレン骨格樹脂	—	—	—	80.3	84.3	88.8	—	82.2
カルナバワックス	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
三酸化アンチモン	—	—	—	—	—	—	10.0	5.0
カーボンブラック	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
カップリング剤	3.0	3.0	3.0	4.5	4.5	4.5	3.0	4.5
トリフェニルホスフィン	1.5	1.5	1.5	2.5	2.5	2.5	1.5	2.5
化合物1	37.0	—	—	34.6	—	—	—	—
化合物2	—	37.6	—	—	35.4	—	—	—
化合物3	—	—	38.3	—	—	36.3	—	—
溶融シリカ*1	576	586	597	1280	1300	1340	501	1119
充填剤量(重量%)	75	75	75	85	85	85	75	85
リン酸度(重量%) *2	2.5	2.5	2.5	2.0	2.0	2.0	—	—

\*1:平均粒径17.5μm、比表面積1.5m<sup>2</sup>/gの破砕状溶融シリカ

\*2:充填剤を除く配合成分に対する重量百分率

【0026】実施例及び比較例で得られた成形材料の特性を、次に示す方法で評価した。

#### (1) 熱時硬度

直径100mm、厚さ3mmの円板を成形する金型を使用し、トランスファプレスにて180±3℃、6.9±0.17MPa、90秒の条件で成形材料を成形し、成形直後の成形品の熱時硬度をショア硬度計(Dタイプ)により求めた。なお、熱時硬度の値は数値が高いほど良いと評価する。

#### (2) 吸水率

JIS-K-6911に準拠した、直径50mm厚さ3mmの円板を作製し、85℃、85%RHの条件で72時間加湿を行い、加湿前後の重量変化から求めた。

#### (3) 接着性

※30μmのアルミ箔上に成形材料をトランスファプレスにて180±3℃、6.9±0.17MPa、90秒の条件で成形し、その後、アルミ箔の90度方向へのピール強度を測定した。

#### (4) 難燃性

厚さ1/16インチの試験片を成形する金型を使用し、トランスファプレスにて180±3℃、6.9±0.17MPa、90秒の条件で成形材料を成形し、その後180±5℃、5時間後硬化を行った。評価はUL94試験法に従った。

#### (5) 高温放置特性

※50 外形サイズ5×9(mm)で5μmの酸化膜を有するシリコンサブストレート上にライン/スペースが10μmのアルミ配線を形成したテスト素子を使用して、部分銀

メッキを施した42アロイのリードフレームに銀ペーストで接続し、サーモソニック型ワイヤボンダにより200℃で素子のボンディングパッドとインナリードをAu線にて接続した。その後、トランスファ成形により16ピン型DIP (Dual Inline Package) を作製し、得られた試験用ICを200℃の高温槽に保管し、所定時間毎に取り出して導通試験を行い、不良数を調べた。な \*

\*お、評価用ICパッケージの成形はトランスファプレスにて180±3℃、6.9±0.17MPa、90秒の条件で成形材料を成形し、その後180±5℃、5時間後硬化を行った。得られた評価結果を表2に示す。

【0027】

【表2】

表2 評価結果

評価項目	実施例						比較例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
熱時硬度	85	85	80	82	80	75	85	80
吸水率(%)	0.28	0.28	0.25	0.20	0.19	0.17	0.28	0.19
接着性(N/m)	300	340	350	700	740	780	310	720
難燃性;UL94	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
高温放置特性 (不良数/母数)	200h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	400h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	4/10
	600h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	3/10	10/10
	800h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	7/10	—

【0028】本発明の実施例1～6は、ブロム化樹脂及びアンチモン化合物を含む比較例1、2と比較して高温放置特性が格段に向上している。特に、実施例4～6はビフェニル骨格型エポキシ樹脂を使用しているために接着性も良好である。本発明の難燃剤を用いた実施例はいずれも高温放置特性が良好で、難燃性にも優れているが、化合物3はエポキシ基と反応可能な官能基を持たないため、これを難燃剤として用いた場合は実施例3及び6に示すように接着性は向上するものの熱時硬度がやや低下する。また、化合物1及び化合物2はエポキシ基と※

※反応可能なヒドロキシフェニル基を有するため、これを用いた実施例1、2及び4、5は熱時硬度と接着性のバランスに特に優れる。

【0029】

【発明の効果】本発明によって得られる電子部品封止用エポキシ樹脂成形材料は実施例で示したようにノンハロゲン、ノンアンチモンで難燃化を達成でき、これを用いてIC、LSIなどの電子部品を封止すれば成形性が良好であり、耐湿性、高温放置特性などの信頼性に優れた製品を得ることができ、その工業的価値は大である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>  
)

H01L 23/29  
23/31

(72)発明者 萩原 伸介

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社  
筑波開発研究所内

識別記号

F I

テマコード(参考

H01L 23/30

R

Fターム(参考) 4J002 BC12X BQ00X CC03X CC04X  
CC05X CD01W CD02W CD04W  
CD05W CD06W CD13W CD20W  
CE00X CQ01Y DE077 DE097  
DE147 DE187 DJ007 DJ017  
DK007 DL007 EW156 FA047  
FA067 FA087 FD017 FD13Y  
FD136 FD14X FD14Y FD146  
GJ02 GQ00  
4J036 AB02 AB07 AD03 AD04 AD07  
AD08 AD21 AF06 AF08 AH07  
AH19 AJ07 AJ08 AK06 DA01  
DA04 DC43 FA01 FA02 FA05  
FA06 FB08 JA07  
4M109 AA01 BA01 BA03 CA21 EA03  
EB03 EB04 EB06 EB07 EB08  
EB09 EB12 EC01 EC03 EC05